

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-187878

(43)Date of publication of application : 10.07.2001

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
H01L 21/304

(21)Application number : 11-374483

(71)Applicant : NEC CORP  
TOKYO MAGNETIC PRINTING CO  
LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : TSUCHIYA YASUAKI  
ITAKURA TETSUYUKI  
SAKURAI SHIN

## (54) SLURRY FOR CHEMICAL MECHANICAL POLISHING

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a slurry for chemical mechanical polishing which inhibits the generation of dishing or erosion and enables the formation of a highly reliable, electrically superior, embedded-type electrical joint at a high polishing speed when polishing a base plate having a tantalum metal film formed on an insulated film.

SOLUTION: The slurry for chemical mechanical polishing for polishing a base plate having an insulated film and a tantalum metal film formed on the insulated film, contains a polycarboxylic acid such as oxalic acid, malonic acid, tartaric acid, malic acid, glutaric acid, citric acid, maleic acid, etc., and a silica abrasive.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-187878  
(P2001-187878A)

(43) 公開日 平成13年7月10日 (2001.7.10)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テ-マ-ト*(参考)                   |
|---------------------------|-------|----------------|------------------------------|
| C 0 9 K 3/14              | 5 5 0 | C 0 9 K 3/14   | 5 5 0 Z 3 C 0 5 8<br>5 5 0 D |
| B 2 4 B 37/00             |       | B 2 4 B 37/00  | H                            |
| H 0 1 L 21/304            | 6 2 2 | H 0 1 L 21/304 | 6 2 2 D                      |

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-374483

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号

(71) 出願人 390027443

東京磁気印刷株式会社  
東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 土屋 泰章

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学的機械的研磨用スラリー

(57) 【要約】

【課題】 絶縁膜上にタンタル系金属膜が形成された基板の研磨において、ディッシングやエロージョンの発生を抑制し、且つ高い研磨速度で、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電氣的接続部の形成を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供する。

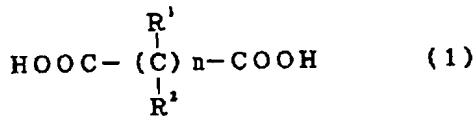
【解決手段】 絶縁膜と該絶縁膜上に形成されたタンタル系金属膜を有する基板を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーにおいて、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、マレイン酸等の多価カルボン酸とシリカ研磨材とを含有させる。

## 1

## 【特許請求の範囲】

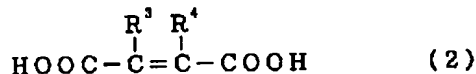
【請求項 1】 絶縁膜と該絶縁膜上に形成されたタンタル系金属膜を有する基板を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、シリカ研磨材と下記化学式 (1) 又は (2) で示されるカルボン酸を含有することを特徴とする化学的機械的研磨用スラリー。

## 【化 1】



(n は 0, 1, 2, 3 のいずれかを示し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は結合する炭素原子毎にそれぞれ独立に水素原子、-OH 又は -COOH を示す。)

## 【化 2】



(R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に水素原子又は -OH を示す。)

【請求項 2】 前記カルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する請求項 1 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 3】 pH が 4 以上 8 以下である請求項 1 又は 2 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 4】 前記カルボン酸の含有量が 0.01 質量% 以上 1 質量% 以下である請求項 1、2 又は 3 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 5】 前記シリカ研磨材の含有量が 1 質量% 以上 30 質量% 以下である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 6】 前記基板が、凹部を有する絶縁膜と、該絶縁膜上にバリア金属膜として形成されたタンタル系金属膜と、該凹部を埋め込むように形成された導電性金属膜を有する基板である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 7】 前記導電性金属膜が銅又は銅合金膜である請求項 6 記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 8】 酸化剤を含有する請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 9】 酸化剤および酸化防止剤を含有する請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

【請求項 10】 酸化剤およびベンゾトリアゾール又はその誘導体を含有する請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の化学的機械的研磨用スラリー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 2

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置の製造に用いられる化学的機械的研磨用スラリーに関し、より詳しくは、バリア金属膜材料としてタンタル系金属を用いた埋め込み金属配線の形成に好適な化学的機械的研磨用スラリーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、微細化・高密度化が加速する ULSI 等の半導体集積回路の形成において、銅は、エレクトロマイグレーション耐性に優れ且つ低抵抗であるため、非常に有用な電氣的接続材料として着目されている。

【0003】 現在、銅を用いた配線の形成は、ドライエッチングによるパターニングが困難である等の問題から次のようにして形成される。すなわち、絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、バリア金属膜を形成した後に、その凹部を埋め込むように銅膜をメッキ法により成膜し、その後、化学的機械的研磨（以下「CMP」という）法によって凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化し、凹部に銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成している。

【0004】 以下、図 1 を用いて、埋め込み銅配線を形成する方法について説明する。

【0005】 まず、半導体素子が形成されたシリコン基板（図示せず）上に、下層配線（図示せず）を有する絶縁膜からなる下層配線層 1 が形成され、図 1 (a) に示すように、この上にシリコン窒化膜 2 及びシリコン酸化膜 3 をこの順で形成し、次いでシリコン酸化膜 3 に、配線パターン形状を有しシリコン窒化膜 2 に達する凹部を形成する。

【0006】 次に、図 1 (b) に示すように、バリア金属膜 4 をスパッタリング法により形成する。次いで、この上に、メッキ法により銅膜 5 を凹部が埋め込まれるように全面に形成する。

【0007】 その後、図 1 (c) に示すように、CMP により銅膜 5 を研磨して基板表面を平坦化する。続いて、図 1 (d) に示すように、シリコン酸化膜 3 上の金属が完全に除去されるまで CMP による研磨を継続する。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 このような埋め込み銅配線の形成においては、銅の絶縁膜中への拡散防止等のために下地膜としてバリア金属膜が形成される。しかし、バリア金属膜材料として Ta や TaN 等のタンタル系金属を用いた場合、Ta や TaN は化学的に非常に安定であるため、従来の研磨用スラリーでは、Ta や TaN からなるバリア金属膜の研磨速度は、銅膜の研磨速度に対して著しく小さくなるという問題がある。すなわち、従来の研磨用スラリーを用いた CMP によって埋め込み銅配線等の形成を行うと、銅膜とバリア金属膜間の

## 3

研磨速度差が大きいと、ディッシングやエロージョンが発生する。

【0009】ディッシングとは、図2に示すように、凹部内の銅が過剰に研磨されてしまい、基板上の絶縁膜平面に対して凹部内の銅膜の中央部が窪んだ状態になることをいう。従来の研磨用スラリーでは、バリア金属膜の研磨速度が非常に小さいため、絶縁膜（シリコン酸化膜3）上のバリア金属膜4を完全に除去するためには研磨時間を十分にとらなければならない。しかし、バリア金属膜4の研磨速度に対して銅膜5の研磨速度が極めて大きいと、銅膜が過剰に研磨されてしまい、その結果、このようなディッシングが生じる。

【0010】一方、エロージョンとは、図1（d）に示すように、配線密集領域の研磨が、配線孤立領域などの配線密度の低い領域に比べて過剰に研磨が進行し、配線密集領域の表面が他の領域より窪んでしまう状態をいう。銅膜5の埋め込み部が多く存在する配線密集領域と銅膜5の埋め込み部があまり存在しない配線孤立領域とが無配線領域などによりウェハ内で大きく隔てられている場合、バリア金属膜4やシリコン酸化膜3（絶縁膜）より銅膜5の研磨が速く進行すると、配線密集領域では、配線孤立領域に比べてバリア金属膜4やシリコン酸化膜3に加わる研磨パッド圧力が相対的に高くなる。その結果、バリア金属膜4露出後のCMP工程（図1（c）以降の工程）では、配線密集領域と配線孤立領域とではCMPによる研磨速度が異なるようになり、配線密集領域の絶縁膜が過剰に研磨され、エロージョンが発生する。上述のように半導体装置の電氣的接続部の形成工程において、ディッシングが発生すると、配線抵抗や接続抵抗が増加したり、また、エレクトロマイグレーションが起きやすくなるため素子の信頼性が低下する。また、エロージョンが発生すると、基板表面の平坦性が悪化し、多層構造においてはより一層顕著となるため、配線抵抗の増大やバラツキが発生するという問題が起きる。

【0011】特開平8-83780号公報には、研磨用スラリーにベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含ませ、銅の表面に保護膜を形成することによって、CMP工程におけるディッシングを防止することが記載されている。また、特開平11-238709号公報にも同様にトリアゾール化合物によるディッシング防止効果について記載がある。しかしながら、この方法は、銅膜の研磨速度を低下させることによってディッシングを抑制するものであり、銅膜とバリア金属膜間の研磨速度の差は小さくなるものの、銅膜の研磨時間が長くなり、スループットが低下する。

【0012】また、特開平10-44047号公報には、その実施例の欄において、アルミナ研磨材、過硫酸アンモニウム（酸化剤）、及び特定のカルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いてCMPを行うと、配線用の

## 4

アルミニウム層とシリコン酸化物との研磨速度の差が大きくなるとともに、バリア金属膜用のチタン膜の除去速度を高められることが記載されている。しかしながら、この実施例の方法では、タンタル系金属をバリア金属膜に用いた埋め込み銅配線の形成において前記の問題を解決することはできなかった。

【0013】特開平10-46140号公報には、特定のカルボン酸、酸化剤及び水を含み、アルカリによりpHが5～9に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用組成物が記載されている。その実施例としては、カルボン酸としてリンゴ酸、クエン酸、酒石酸又はシュウ酸、研磨材として酸化アルミニウムを含む研磨用組成物（実施例1～4、7、8、11）、カルボン酸としてリンゴ酸、研磨材として酸化シリコンを含む研磨用組成物（実施例12）が例示されている。しかしながら、この公報には、クエン酸等のカルボン酸の添加効果としては、研磨速度の向上と腐食痕に伴うディッシングの発生防止について記載されているだけであり、タンタル系金属に対する研磨やエロージョンに関しては何ら記載されていない。

【0014】また、特開平10-163141号公報には、研磨材および水を含んでなる銅膜の研磨用組成物であって、さらにこの組成物中に溶存している鉄（III）化合物を含んでなることを特徴とする銅膜の研磨用組成物が開示されており、その実施例として、研磨剤にコロイダルシリカを用い、鉄（III）化合物にクエン酸鉄（II）や、クエン酸アンモニウム鉄（III）、シュウ酸アンモニウム鉄（III）を用いることによって、銅膜の研磨速度が向上し、且つディッシングやスクラッチ等の表面欠陥の発生が抑えられることが記載されている。しかしながら、この公報においてもタンタル系金属に対する研磨については何ら記載されていない。

【0015】また、特開平11-21546号公報には、尿素、研磨材、酸化剤、膜生成剤および錯生成剤を含む化学的・機械的研磨用スラリーが開示されており、その実施例として、研磨剤にアルミナ、酸化剤に過酸化水素、膜生成剤にベンゾトリアゾール、錯生成剤に酒石酸またはシュウ酸アンモニウムを用いて調製したpH7.5のスラリーによって、Cu、Ta及びPTEOSを研磨した例が記載されている。しかしながら、この公報の表6に示される結果は、Cu除去速度とTa除去速度の差が著しく大きい。また、この公報には、酒石酸やシュウ酸アンモニウム等の錯生成剤の添加効果として、ベンゾトリアゾール等の膜生成剤により形成された不動態層を攪乱すること、及び、酸化層の深さを制限すること、が記載されているだけであり、タンタル系金属膜に対する研磨作用に関しては何ら記載されていない。

【0016】そこで本発明の目的は、絶縁膜上にタンタル系金属膜が形成された基板の研磨において、ディッシングやエロージョンの発生を抑制し、且つ高い研磨速度

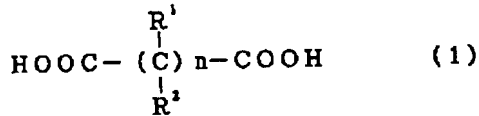
で、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電氣的接続部の形成を可能とする化学的機械的研磨用スラリーを提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、絶縁膜と該絶縁膜上に形成されたタンタル系金属膜を有する基板を研磨するための化学的機械的研磨用スラリーであって、シリカ研磨材と下記化学式(1)又は(2)で示されるカルボン酸を含有することを特徴とする化学的機械的研磨用スラリーに関する。

【0018】

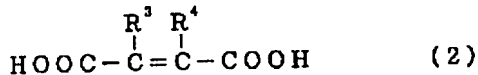
【化3】



(nは0, 1, 2, 3のいずれかを示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は結合する炭素原子毎にそれぞれ独立に水素原子、 $-\text{OH}$  又は  $-\text{COOH}$  を示す。)

【0019】

【化4】



( $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素原子又は  $-\text{OH}$  を示す。)

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0021】本発明の化学的機械的研磨用スラリー(以下「研磨用スラリー」ともいう)は、絶縁膜上に形成されたタンタル(Ta)又は窒化タンタル(TaN)等のタンタル系金属膜の研磨に対して好適である。特に、タンタル系金属膜が、バリア金属膜として凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように導電性金属膜が形成された基板をCMP法により研磨し、タンタル系金属膜をバリア金属膜として有する埋め込み配線やプラグ、コンタクト等の電氣的接続部の形成工程において好適に用いることができる。本発明の研磨用スラリーは、そのCMP工程において、導電性金属膜を研磨し、タンタル系金属膜が露出した時点から使用してもよい。

【0022】本発明の研磨用スラリーを用いてCMPを行うことにより、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングやエロージョンの発生を抑え、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み形の電氣的接続部を形成することができる。

【0023】本発明の研磨用スラリーは、シリカ研磨材と、上記(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸と、水を含む。また、バリア金属膜上に形成された導電

性金属膜の研磨を促進するためには、酸化剤を含有させることが好ましい。

【0024】シリカ研磨材としては、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等の二酸化ケイ素からなる砥粒を用いることができる。シリカ研磨材は、種々の公知の方法で製造されるが、例えば、四塩化ケイ素を酸素と水素の火炎中で気相合成したヒュームドシリカや、金属アルコキシドを液相で加水分解し焼成したシリカを挙げることができる。半導体装置の製造においては、これら二酸化ケイ素からなる砥粒のうち、低価格であり、不純物としてNa含有量が小さい等の点でヒュームドシリカが好ましい。

【0025】シリカ研磨材の平均粒径は、光散乱回折法により測定した平均粒径で5nm以上が好ましく、50nm以上がより好ましく、また500nm以下が好ましく、300nm以下がより好ましい。粒径分布は、最大粒径(d100)で3μm以下が好ましく、1μm以下がより好ましい。比表面積は、B.E.T.法により測定した比表面積で5m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、20m<sup>2</sup>/g以上がより好ましく、また1000m<sup>2</sup>/g以下が好ましく、500m<sup>2</sup>/g以下がより好ましい。

【0026】シリカ研磨材の研磨用スラリー中の含有量は、スラリー組成物全量に対して0.1~50質量%の範囲で研磨能率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。好ましくは1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

【0027】本発明の研磨用スラリーに用いられる上記(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸としては、1分子中に2以上のカルボキシル基を有するカルボン酸(多価カルボン酸)であり、例えば、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、及びマレイン酸、又はこれらの塩、或いはこれらの2種以上からなる混合物を用いることができる。

【0028】本発明に用いられる上記特定のカルボン酸の含有量は、タンタル系金属膜の研磨速度向上の点から、スラリー組成物全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。研磨用スラリーのチクソトロピック性の発生を抑える点から、1質量%以下が好ましく、0.8質量%以下がより好ましい。

【0029】本願発明の研磨用スラリーは、研磨材としてシリカ砥粒と、上記(1)式又は(2)式で示される特定のカルボン酸を含むことによって、研磨面の傷の発生を抑えながら、タンタル系金属膜の研磨速度を大幅に向上させることが可能となる。これにより、タンタル系金属膜の研磨速度を向上させることによってバリア金属膜と導電性金属膜間の研磨速度差を小さくできるため、スループットを低下させることなく、ディッシングやエ

ローションの発生を抑えることができ、良好な電氣的接続部を形成することができる。

【0030】本発明に用いる(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸は、水中に分散するシリカ粒子に対して凝集(フロキュレーション)作用を有し、このカルボン酸により凝集した凝集シリカ粒子によってメカニカル作用が増大し、その結果、タンタル系金属膜の良好な研磨が行われるものと考えられる。また、この凝集は適度に弱く、比較的柔らかな凝集粒子が形成されるため、研磨面での傷の発生を抑えながら、タンタル系金属膜の研磨速度を向上させることができるものと思われる。

【0031】本発明の研磨用スラリーのpHは、研磨速度や腐食、スラリー粘度、研磨剤の分散安定性等の点から、pH4以上が好ましく、pH5以上がより好ましく、またpH8以下が好ましく、pH7以下がより好ましい。

【0032】研磨用スラリーのpH調整は、公知の方法で行うことができ、例えば、シリカ研磨材を分散し且つカルボン酸を溶解したスラリーに、アルカリを直接添加して行うことができる。あるいは、添加すべきアルカリの一部又は全部をカルボン酸のアルカリ塩と添加してもよい。使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。

【0033】本発明の研磨用スラリーには、バリア金属膜上に形成される導電性金属膜の研磨を促進するために酸化剤を添加してもよい。酸化剤としては、導電性金属膜の種類や研磨精度、研磨能率を考慮して適宜、公知の水溶性の酸化剤から選択して用いることができる。例えば、重金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 $H_2O_2$ 、 $Na_2O_2$ 、 $Ba_2O_2$ 、 $(C_6H_5C)_2O_2$ 等の過酸化化物、次亜塩素酸(HCLO)、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な複生成物を発生しない過酸化水素( $H_2O_2$ )が好ましい。本発明の研磨用スラリーに含有させる酸化剤量は、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を添加することにより所定の研磨用スラリーとなるような組成物を別個に調整しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【0034】酸化剤の酸化を促進し、安定した研磨を行うために、プロトン供与剤として公知のカルボン酸やアミノ酸を添加してもよい。(1)式又は(2)式で示さ

れるカルボン酸は、このプロトン供与剤としても機能することが可能であるが、別途に異なるカルボン酸やアミノ酸等の有機酸を添加してもよい。

【0035】カルボン酸としては、前記(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸以外に、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

【0036】アミノ酸としては、例えば、L-グルタミン酸、D-グルタミン酸、L-グルタミン酸一塩酸塩、L-グルタミン酸ナトリウム一水和物、L-グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、DL-アラニン、L-アラニン、β-アラニン、D-アラニン、γ-アラニン、γ-アミノ酪酸、ε-アミノカプロン酸、L-アルギニン一塩酸塩、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸一水和物、L-アスパラギン酸カリウム、L-アスパラギン酸カルシウム三水塩、D-アスパラギン酸、L-チトルリン、L-トリプトファン、L-スレオニン、L-アルギニン、グリシン、L-シスチン、L-システイン、L-システイン塩酸塩一水和物、L-オキシプロリン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リジン一塩酸塩、DL-メチオニン、L-メチオニン、L-オルチニン塩酸塩、L-フェニルアラニン、D-フェニルグリシン、L-プロリン、L-セリン、L-チロシン、L-バリンなどが挙げられる。

【0037】有機酸の含有量は、プロトン供与剤としての十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、上記(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸を含めた含有量として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

【0038】本発明の研磨用スラリーに酸化剤を添加する場合は、さらに酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の添加により、導電性金属膜の研磨速度の調整が容易となり、また、導電性金属膜の表面に被膜を形成することによりディッシングも抑制できる。

【0039】酸化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾフロキサ、2, 1, 3-ベンゾチアゾール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、カテコール、o-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン、及びこれらの誘導体が挙げられる。中でもベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。ベンゾトリアゾール誘導体としては、そのベンゼン環にヒドロキシル基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、又は、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を有する置換ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、ナフタレントリアゾールや、ナ

フタレンビストリアゾール、上記と同様に置換された置換ナフタレントリアゾールや、置換ナフタレンビストリアゾールを挙げることができる。

【0040】このような酸化防止剤の含有量としては、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。適度な研磨速度に調整する点から、5質量%以下が好ましく、2.5質量%以下がより好ましい。

【0041】本発明の研磨用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに添加されている分散剤、緩衝剤、粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

【0042】本発明の研磨用スラリーは、タンタル系金属膜の研磨速度が、好ましくは20nm/分以上、より好ましくは30nm/分以上、さらに好ましくは40nm/分以上になるように組成比を調整することが好ましい。また、本発明の研磨用スラリーは、銅の研磨速度が、好ましくは30nm/分以上、より好ましくは40nm/分以上、さらに好ましくは50nm/分以上になるように組成比を調整することが好ましい。さらに、本発明の研磨用スラリーは、銅膜の研磨速度とタンタル系金属膜の研磨速度の比(Cu/Ta研磨比)が、好ましくは3/1以下、より好ましくは2/1以下、さらに好ましくは1.5/1以下となるように、下限としては、好ましくは0.9/1以上、より好ましくは1/1以上になるように組成比を調整することが好ましい。加えて、本発明の研磨用スラリーは、タンタル系金属膜の研磨速度と層間絶縁膜の研磨速度の比(Ta/絶縁膜研磨比)は大きいほど好ましく、好ましくは10/1以上、より好ましくは20/1以上、さらに好ましくは30/1になるように組成比を調整することが望ましい。上限は、特に制限されないが、100/1以下、さらには200/1以下の範囲で調製される。

【0043】本発明の研磨用スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒研磨スラリー組成物の製造方法が適用できる。すなわち、分散媒に研磨材粒子を適量混合する。必要であるならば保護剤を適量混合する。この状態では、研磨材粒子表面は空気が強く吸着しているため、ぬれ性が悪く凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨材粒子を一次粒子の状態にするために粒子の分散を実施する。分散工程では一般的な分散方法および分散装置を使用することができる。具体的には、例えば超音波分散機、各種のビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどを用いて公知の方法で実施できる。なお、(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸は、シリカ粒子のプロキレーション化を引き起こすと同時にチキソトロピック性を高める場合もあるため、良好に分散を行うためには、分散終了後に添加し、混合することが好ましい。

【0044】本発明の研磨用スラリーを用いたCMPは、例えば次のようにして行うことができる。基板上に絶縁膜や銅系金属膜等が成膜されたウェハは、スピンドルのウェハキャリアに設置される。このウェハの表面を、回転プレート(定盤)上に貼り付けられた研磨パッドに接触させ、研磨用スラリー供給口から研磨用スラリーを研磨パッド表面に供給しながら、ウェハと研磨パッドの両方を回転させて研磨する。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて研磨パッド表面のコンディショニングを行う。なお、研磨用スラリーの供給は、回転プレート側から研磨パッド表面へ供給してもよい。

【0045】以上に説明した本発明の研磨用スラリーは、タンタル系金属膜がバリア金属膜として溝や接続孔等の凹部を有する絶縁膜上に形成され、その上にこの凹部を埋め込むように全面に導電性金属膜が形成された基板を、凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまでCMP法により研磨して埋め込み配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成する方法に好適に用いられる。絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSG膜、SOG膜等の絶縁膜が挙げられ、導電性金属膜として銅、銀、金、白金、チタン、タングステン、アルミニウム、これらの合金を挙げることができる。特に本発明の研磨用スラリーは、導電性金属膜が銅又は銅を主成分とする銅合金膜である場合において好適に用いることができる。

【0046】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0047】(研磨用スラリーの組成) グルタル酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸、ベンゾトリアゾールはいずれも関東化学社製の試薬、過酸化水素は関東化学社製の34%過酸化水素水の試薬、シリカはトクヤマ社製のヒュームドシリカQs-9を使用し、常法により、表1~4に示す組成の研磨用スラリーを調製した。

【0048】(CMP条件) CMPは、スピードファム・アイベック社製SH-24型を使用して行った。研磨機の定盤には研磨パッド(ロデール・ニッタ社製IC 1400)を張り付けて使用した。研磨条件は、研磨パッドの接触圧力(研磨圧力): 27.6 kPa、定盤回転数: 55rpm、キャリア回転数: 55rpm、スラリー研磨液供給量: 100ml/minとした。

【0049】(研磨速度の測定) 研磨速度は、研磨前後の表面抵抗率から算出した。具体的には、ウェハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の2探針間に一定電流を流し、内側の2探針間に生じる電位差を測定して抵抗(R')を求め、更に補正係数RCF(Resistivity Correction Factor)を乗じて表面抵抗率( $\rho_s'$ )を求める。また厚みがT(nm)と既知であるウ

エハ膜の表面抵抗率 ( $\rho_s$ ) を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が  $\rho_s'$  の時の厚みを  $d$  とすると  $d \text{ (nm)} = (\rho_s \times T) / \rho_s'$  が成り立ち、これより厚み  $d$  を算出することができ、更に研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定は、三菱化学社製四探針抵抗測定器 (Loresta-GP) を用いた。

【0050】(実施例1) タンタル系金属膜に対するCMPにおいて、使用する研磨用スラリーの(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸の添加効果を示すために、6インチのシリコン基板上にスパッタリング法により堆積させたTa膜に対して種々の研磨用スラリーを用いてCMPを行い、それぞれの研磨速度を測定した。

【0051】Ta研磨速度に対する研磨用スラリーへのカルボン酸の添加効果を表2~4に示す。表1は、カルボン酸としてグルタル酸を用い、その含有量が異なる種々の研磨用スラリーを用いた結果を示す。表2は、カルボン酸としてグルタル酸を用い、pHやpH調整剤が異なる種々の研磨用スラリーを用いた結果を示す。表3は、種々のカルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いた結果を示す。

【0052】表1から明かなように、グルタル酸を添加することによりタンタル膜の研磨速度が著しく向上し、グルタル酸の添加量(含有量)が増大することにより研磨速度は増加している。

表1

| No. | 研磨材<br>(含有量/wt%) | カルボン酸<br>(含有量/wt%) | pH調整剤 | pH  | Ta<br>研磨速度<br>(nm/分) |
|-----|------------------|--------------------|-------|-----|----------------------|
| 1   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | —                  | KOH   | 6.5 | 12.1                 |
| 2   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.02)       | KOH   | 6.5 | 29.2                 |
| 3   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.04)       | KOH   | 6.5 | 29.3                 |
| 4   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.08)       | KOH   | 6.5 | 42.3                 |
| 5   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | KOH   | 6.5 | 46.5                 |
| 6   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.27)       | KOH   | 6.5 | 56.5                 |

【0057】

表2

| No. | 研磨材<br>(含有量/wt%) | カルボン酸<br>(含有量/wt%) | pH調整剤 | pH  | Ta<br>研磨速度<br>(nm/分) |
|-----|------------------|--------------------|-------|-----|----------------------|
| 7   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | KOH   | 4.5 | 51.2                 |
| 8   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | KOH   | 5.0 | 52.5                 |
| 9   | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | KOH   | 5.5 | 50                   |
| 10  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | NH4OH | 4.5 | 50.9                 |
| 11  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | NH4OH | 5.0 | 52.1                 |
| 12  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | グルタル酸 (0.16)       | NH4OH | 5.5 | 49.3                 |

【0058】

【表3】

【0053】また、研磨用スラリーの色もグルタル酸の添加により半透明から白濁した。これは、凝集により粒径が大きい粒子が形成され散乱強度が増大したことを示している。これらより、カルボン酸の添加によって、溶液中のイオン強度が増加し電気二重層が圧迫され、粒子間に働く電氣的反発力が減少するとともに、一分子中に2以上のカルボキシル基を有するカルボン酸とシリカ粒子との相互作用により凝集化(フロキュレーション化)が起こり、この凝集化により適度に柔らかく凝集したシリカ粒子が研磨材粒子として作用し機械的研磨作用が増大したためタンタル膜の研磨速度が向上したものと考えられる。

【0054】表1及び表2に示すように、研磨用スラリーのpHが4.5~6.5の範囲で変化しても高い研磨速度でCMPを行えた。また表2に示す結果から、pH調整剤をKOHからNH4OHに代えても同様に高い研磨速度を示した。

【0055】表3に示す結果から、グルタル酸の他、

(1)式又は(2)式で示される特定の構造を有するカルボン酸であれば、タンタル膜の研磨速度を向上させることができる。また、表中に示したいずれのカルボン酸を含有する場合でも添加により研磨用スラリーの色が半透明から白濁した。

【0056】

【表1】



表3

| No. | 研磨材<br>(含有量/wt%) | カルボン酸<br>(含有量/wt%) | pH調整剤 | pH  | Ta<br>研磨速度<br>(nm/分) |
|-----|------------------|--------------------|-------|-----|----------------------|
| 13  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | リンゴ酸 (0.536)       | KOH   | 5.5 | 58.8                 |
| 14  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | 酒石酸 (0.6)          | KOH   | 5.5 | 36.1                 |
| 15  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | マレイン酸 (0.46)       | KOH   | 5.5 | 36.2                 |
| 16  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | マロン酸 (0.416)       | KOH   | 5.5 | 46.9                 |
| 17  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | シュウ酸 (0.36)        | KOH   | 5.5 | 48.2                 |
| 18  | ヒュームドシリカ (5wt%)  | クエン酸 (0.33)        | KOH   | 6.5 | 97.1                 |

(実施例2) 本発明の研磨用スラリーを使用したCMPを行って、バリア金属膜としてTa膜を用いた銅の埋め込み配線の形成を行った。

【0059】まず、トランジスタ等の半導体素子が形成された6インチのウェハ(シリコン基板)上に(図示せず)、下層配線(図示せず)を有するシリコン酸化膜からなる下層配線層1を形成し、図1(a)に示すように、その上にシリコン窒化膜2を形成し、その上に厚さ500nm程度のシリコン酸化膜3を形成し、通常のフォトリソグラフィ工程及び反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜3をパターンニングして幅0.23~10μm、深さ500nmの配線用溝及び接続孔を形成した。次いで、図1(b)に示すように、スパッタリング法により厚さ50nmのTa膜4を形成し、引き続きスパッタリング法により50nm程度Cu膜を形成後、メッキ法により800nm程度銅膜5を形成した。このようにして作製された基板を、種々の研磨用スラリーを用いてCMPを行った。

【0060】表4に、銅膜、Ta膜、シリコン酸化膜に対してそれぞれ研磨速度の異なる研磨用スラリーの組成とその研磨速度を示す。

【0061】この結果から、(1)式又は(2)式で示されるカルボン酸単独或いはそれらの混合物と、酸化剤(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、酸化防止剤(ベンゾトリアゾール(BT

表4

| No. | 研磨材<br>(含有量/wt%) | カルボン酸<br>(含有量/wt%)    | 酸化防止剤<br>(含有量/wt%) | 酸化剤<br>(含有量/wt%) | pH調整剤 | pH  | Ta<br>研磨速度<br>(nm/分) | Cu<br>研磨速度<br>(nm/分) | SiO <sub>2</sub><br>研磨速度<br>(nm/分) |
|-----|------------------|-----------------------|--------------------|------------------|-------|-----|----------------------|----------------------|------------------------------------|
| 19  | ヒュームドシリカ (8wt%)  | グルタル酸(0.16)           | BTA(0.005)         | H2O2(0.093)      | KOH   | 4.5 | 45.3                 | 50.3                 | 2.0                                |
| 20  | ヒュームドシリカ (8wt%)  | GLU(0.16)+QUE(0.05) * | BTA(0.005)         | H2O2(1.53)       | KOH   | 6.0 | 37                   | 80.2                 | 2.0                                |
| 21  | ヒュームドシリカ (8wt%)  | クエン酸(0.05)            | BTA(0.005)         | H2O2(1.53)       | KOH   | 6.0 | 47                   | 55.6                 | 2.0                                |

\* GLU: グルタル酸, QUE: クエン酸

【0064】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、タンタル系金属膜が絶縁膜上に形成されている基板のCMPにおいて、本発明の研磨用スラリーを用いることにより、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングやエロージョンの発生を抑え、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み型の電氣的接続部を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の埋め込み銅配線の形成方法を説明するた

A)の組成比によって、タンタル膜と銅膜間の研磨速度比を調整することができる。従来は、銅膜の研磨速度を低下させることによって研磨速度比を調整していたのに対して、本発明ではタンタル膜の研磨速度を向上させることによっても研磨速度を調整(研磨速度差を小さく)できるため、スループットを大幅に向上することができる。

【0062】表4に示す研磨用スラリーを用いてCMPを行って銅の埋め込み配線およびコンタクトを形成したところ、いずれの系においても、高いTa研磨速度、良好なCu/Ta研磨速度比、低いSiO<sub>2</sub>研磨速度で研磨でき、その結果、パターン断面はディッシングやエロージョン、孤立配線部にリセスが生じず良好な形状となった。このことは、銅膜とタンタル膜間の研磨速度差が適度に小さいため銅膜が過剰に研磨されることがなく、また、絶縁膜の研磨速度が十分に低いため絶縁膜が十分にストッパーとして働き、ディッシングやエロージョンの発生が防止されたことを示している。また、研磨面をSEMにより観察したところ、問題となるような傷の発生は見受けられなかった。

【0063】

【表4】

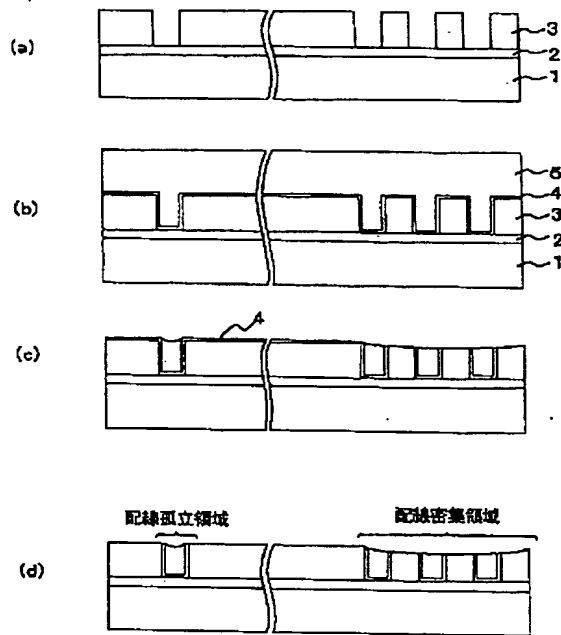
めの工程断面図である。

【図2】従来の化学的機械的研磨用スラリーを用いて銅配線を形成した場合の配線部の断面の形状を示す図である。

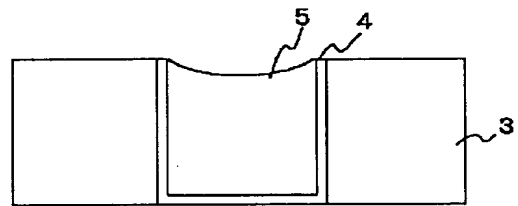
【符号の説明】

- 1 下層配線層
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリア金属膜
- 5 銅膜

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72) 発明者 板倉 哲之  
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁  
気印刷株式会社内

(72) 発明者 櫻井 伸  
東京都台東区台東一丁目五番一号 東京磁  
気印刷株式会社内

F ターム (参考) 3C058 AA07 CA01 CB01 CB03 DA02  
DA12